

УДК 678.747:621.317

Д. т. н. А. Ф. БЕЛЯНИН<sup>1</sup>, В. В. БОРИСОВ<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. М. А. ТИМОФЕЕВ<sup>2</sup>,  
А. Н. ЛАМСКИЙ<sup>1</sup>Россия, г. Москва, <sup>1</sup>ЦНИТИ «Техномаш», <sup>2</sup>НИИЯФ им. Д. В. Скобельцына МГУ  
E-mail: belyanin@technomash.ru

## НЕНАКАЛИВАЕМЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

*Рассмотрены условия формирования и строение пленок алмазоподобных материалов, используемых при изготовлении слоистых ненакаливаемых катодов устройств эмиссионной электроники. Изучены строение и автоэмиссионные свойства слоистых структур с поликластерными пленками алмаза и с алмазоподобными углеродными пленками (АУП), сформированными различными методами. Установлено, что лучшими эмиссионными характеристиками обладают АУП, полученные катодным распылением, эмиссия с поверхности которых происходит по границам глобул.*

*Ключевые слова:* слоистые структуры, эмиссионная электроника.

Одной из задач эмиссионной электроники является снижение барьера эмиссии с поверхности катодов. Перспективы применения устройств эмиссионной электроники, обладающих улучшенными характеристиками, связаны с разработкой слоистых ненакаливаемых (автоэмиссионных) катодов на основе широкозонных полупроводниковых материалов — поликластерных пленок алмаза (ППА), алмазоподобных углеродных пленок (АУП), пленок AlN и др. Наличие автоэмиссии означает возможность существенного снижения напряженности электрического поля (до 1–10 В/мкм), требуемой для возникновения полевой эмиссии электронов.

Автокатоды на основе углеродных материалов находят применение при создании рентгеновских трубок (досмотровых, микрофокусных, для сканирующего томографа), СВЧ-приборов, электронных пушек для возбуждения лазеров, катодо-люминесцентных осветительных приборов, плоских экранов, электронных проекторов и дисплеев, нейтрализаторов заряда положительных ионных потоков [1, 2]. Наряду с уникальными характеристиками автоэмиссионных катодов, имеется ряд трудностей в их применении. Например, при работе автоэмиссионных катодов с АУП в объем вакуумного прибора в результате катодного распыления этих пленок выделяется атомарный углерод, что требует оснащения вакуумных приборов магниторазрядными насосами или применения геттерирования. Старение автоэмиссионных катодов вызывает необходимость использования технически сложных источников стабилизированного тока.

Цель настоящей работы — изучение строения и автоэмиссионных свойств слоистых ненакали-

ваемых катодов с поликластерными пленками алмаза и с алмазоподобными углеродными пленками, сформированными различными методами.

### Формирование и строение многослойных структур

Изучались эмиссионные свойства следующих слоистых структур: Si/ППА(АУП), W/WC, W/WC/ППА(АУП), плавленый кварц/AlN+Al/АУП.

Пленки для исследований формировали следующими методами (см. таблицу): AlN+Al — магнетронным распылением, ППА — дуговым (концентрация алмазной фазы С составляла 99% от объема и больше) и СВЧ-разрядом (С=20–60 об.%), АУП (С<5 об.%) — тлеющим разрядом (АУП<sub>ТР</sub>) [3–5] и последующим катодным распылением полученного алмазоподобного углерода. Отметим, что в подложках, предназначенных для получения пленок СВЧ-разрядом, предварительно создавались необходимые для формирования ППА центры нуклеации [6]. Этот процесс проводили при температуре 1025 К бомбардировкой ионами Н<sup>+</sup> и С<sub>x</sub>Н<sub>y</sub><sup>+</sup> (ВЧ-разряд — 13,56 МГц, 40 Вт — в течение 20 мин), образующимися в СВЧ-плазме (Н<sub>2</sub>+(8–10 об.%)СН<sub>4</sub>, давление около 6,6·10<sup>3</sup> Па). Для легирования пленок бором в вакуумную камеру вводили пары смеси этанола (СН<sub>3</sub>ОН) с триметилборатом ((СН<sub>3</sub>О)<sub>3</sub>В). При использовании тлеющего разряда на подложку наносили затравочные наночастицы алмаза размером менее 5 нм. При получении пленок катодным распылением использовали диодную и триодную схемы (процесс проводили в импульсном режиме со скважностью 100), при этом в качестве катода-мишени

Метод	Рабочий газ*	Давление газа, кПа	Мощность разряда, Вт	Температура подложки, К	Скорость осаждения, мкм/ч	Состав пленки
Дуговой разряд	(1,5–4) об.% CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	>1	–	870–1470	до 40	ППА
СВЧ-разряд	0,5 об.% CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	5–10	1000–6000	1000–1125	≈2	ППА, АУП
Тлеющий разряд	(1,5–4) об.% CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	>1	–	800–1300	≈6	АУП <sub>ТР</sub>
Катодное распыление АУП <sub>ТР</sub>	–	6,7·10 <sup>-8</sup>	1,2	300	<0,01	АУП
Магнетронное распыление Al	Ar+ (20–60) об.% N <sub>2</sub>	0,8·10 <sup>-3</sup>	700 (ВЧ)	470–570	1,0–1,3	AlN, AlN+Al

применяли пластину из монокристаллического Si со слоем АУП<sub>ТР</sub>.

Концентрация алмазной и алмазоподобной углеродной фаз оценивалась спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) с помощью микрорамановского спектрометра LabRam HR800 (HORIBA Jobin-Yvon). Основные максимумы на спектрах КР для ППА – узкие, хорошо выраженные пики при значениях волнового числа  $k \approx 1330 \text{ см}^{-1}$ , а для АУП – размытые пики при  $k$ , равном 1330 и 1550  $\text{см}^{-1}$  [7]. Интенсивность пиков на спектрах КР ППА, сформированных как дуговым, так и СВЧ-разрядом, зависела от температуры подложки (рис. 1), а для АУП, сформированных тлеющим разрядом, – от кон-

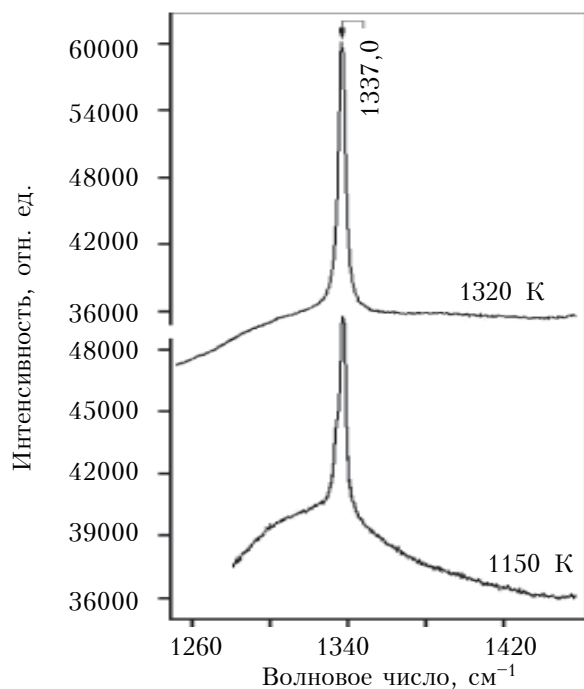


Рис. 1. Спектры КР света ППА, сформированные методом дугового разряда при различных температурах подложки из вольфрама

струкции разрядного устройства и предварительной подготовки подложек (рис. 2). Пик при  $k \approx 1600 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый у АУП, сформированных тлеющим разрядом, характерен для углеродных нанотрубок. На спектрах КР АУП, сформированных катодным распылением, можно выделить четыре перекрывающихся размытых пика с максимумами в области 1225–1232, 1328–1333, 1418–1423 и 1526–1547  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2, в).

При использовании высокотемпературных методов (СВЧ- и дугового разрядов) в результате химического взаимодействия с углеродом на границе контакта подложки и углеродной пленки образуются поликристаллические и рентгеноаморфные фазы карбидов. На подложках из Si образуется пленка карбида кремния ( $\alpha$ -SiC, гексагональная сингония, пространственная группа  $P6_3mc$ ), толщина которой не превышает 0,1 мкм. С подложками из вольфрама активно взаимодействует углерод, при этом образуются слои карбидов вольфрама: WC (гексагональная сингония) и W<sub>2</sub>C (ромбическая сингония;  $Pbcn$ ) толщиной до 10 мкм (рис. 3, рентгеновский дифрактометр ДРОН-6,0, Cu  $K\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). На различных участках поверхности подложки, покрытой слоем WC и W<sub>2</sub>C, содержание W изменяется от 8,91 до 22,87 ат.%, содержание C – от 68,76 до 78,91 ат.%. Дисперсионный энергетический спектр одного из образцов показан на рис. 3, б (растровый электронный микроскоп CARL ZEISS LEO 1430 VP, оснащенный микроанализатором состава INKA X-act). Анализ состава пленок на Si, полученных катодным распылением, показал увеличение концентрации углерода от 18,16 до 59,37 ат.% в зависимости от толщины пленки, что указывает на ее островковый характер (рис. 3, в).

ППА, полученные как дуговым, так и СВЧ-разрядом, имели развитую поверхность (с шероховатостью  $R_z \approx 0,6 \text{ мкм}$  при толщине пленки около 2 мкм) с характерной для алмаза огранкой

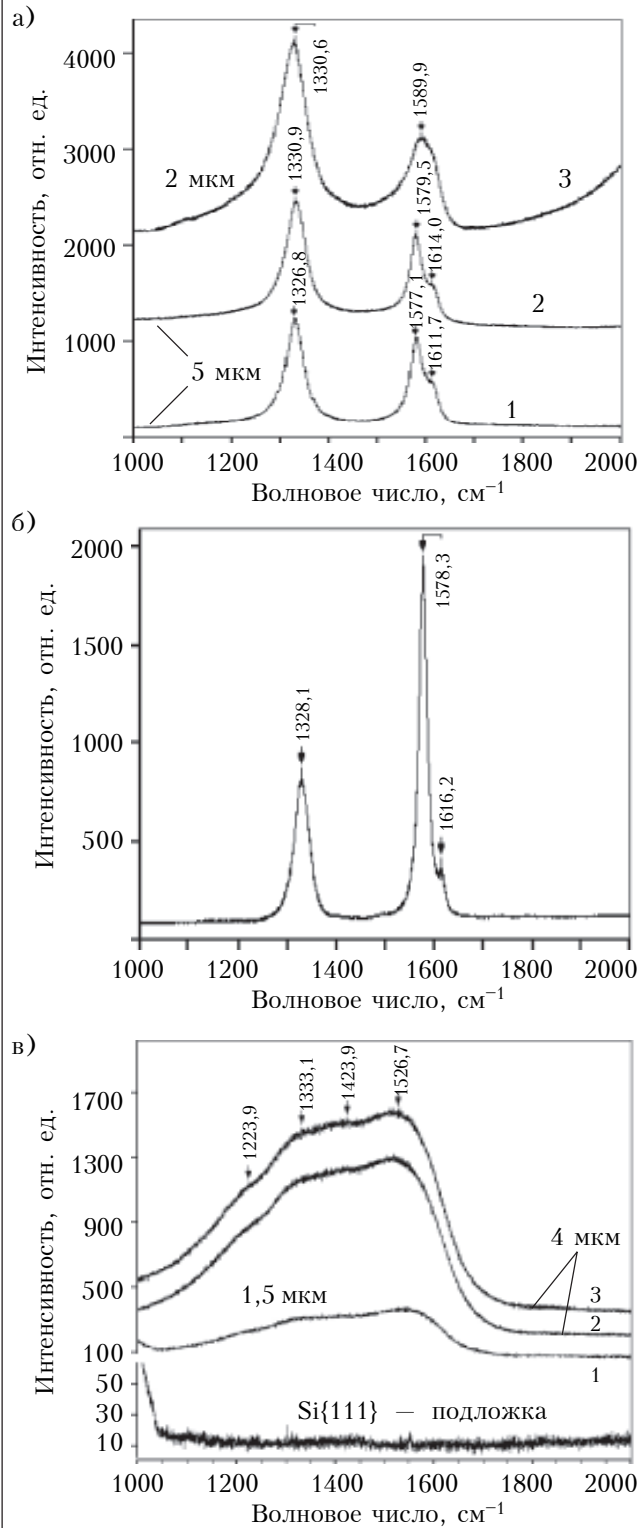


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света АУП, сформированными на подложках из Si {111} тлеющим разрядом (а, б) и катодным распылением (в) при разных условиях: а – без затравочных наночастиц (1) и с затравочными наночастицами алмаза (2, 3); б – после предварительной обработки подложки в плазме H<sub>2</sub>; в – при использовании диодного (1, 2) и триодного (3) разряда (толщина пленок указана на рисунках)

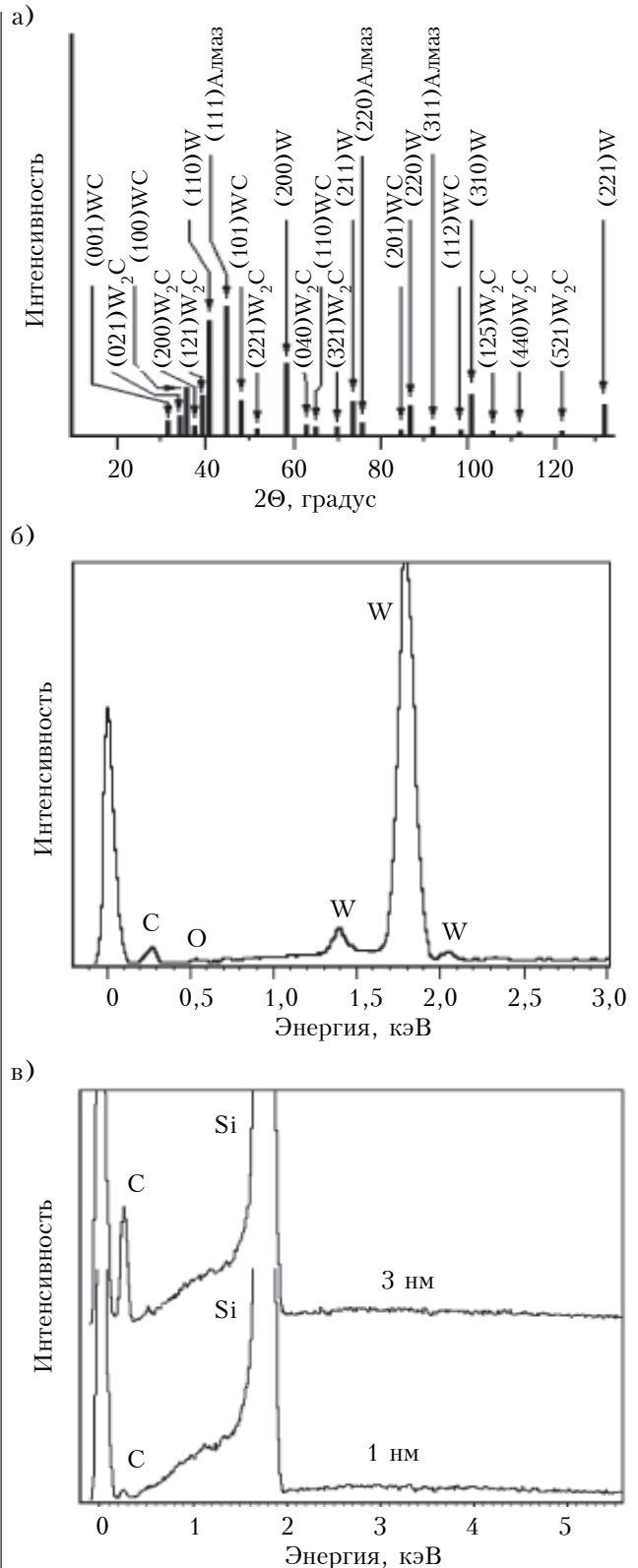


Рис. 3. Состав углеродных пленок, сформированных дуговым разрядом (а, б) и катодным распылением (в): а – штрихрентгенограмма (Cu K $\alpha$ -излучение) ППА, сформированной на подложке из вольфрама; б, в – энергетические спектры, полученные от поверхности слоев, соответственно, W/WC и Si/AUP различной толщины

зерен по кристаллографическим направлениям  $\{100\}$  и  $\{111\}$  (рис. 4, а, в). Наблюдаемые на сколах ППА зёрна имеют пластинчатое строение. Рассчитанный по рентгенограммам размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения,  $L_{\text{ОКР}}$ ) соответствовал толщине пластин, формирующих зерна (рис. 4, б). В количестве от 0,4 до 60 об.% в образцах ППА содержатся рентгеноаморфные кластеры, представляющие собой смесь алмазоподобного углерода и наноструктурированного алмаза с размером кристаллитов  $L_{\text{ОКР}} < 1$  нм. Электронограммы и рентгенограммы, снятые с ППА, показывают наличие текстуры, при этом тип формирующейся текстуры не зависит от материала и кристаллографической ориентации подложки, а

определяется условиями проведения процесса и толщиной ППА. После снятия слоя, большего толщины ростовой поверхности пленки, получается гладкая беспористая поверхность с шероховатостью  $R_z \approx 0,025$  мкм (рис. 4, б). АУП, сформированные катодным распылением, имеют гладкую поверхность (при толщине пленки до 6 нм перепад высоты рельефа слоя составляет 1,14 – 1,17 нм) и глобулярное строение (рис. 5, а) (измерения проведены с использованием, соответственно, спектрографического эллипсометра SENTECH SE800 и атомно-силового микроскопа NOVA-873). Пленки, полученные тлеющим разрядом, имеют чешуйчатое строение независимо от наличия или отсутствия затравочных наночастиц алмаза (рис. 5, б, в).

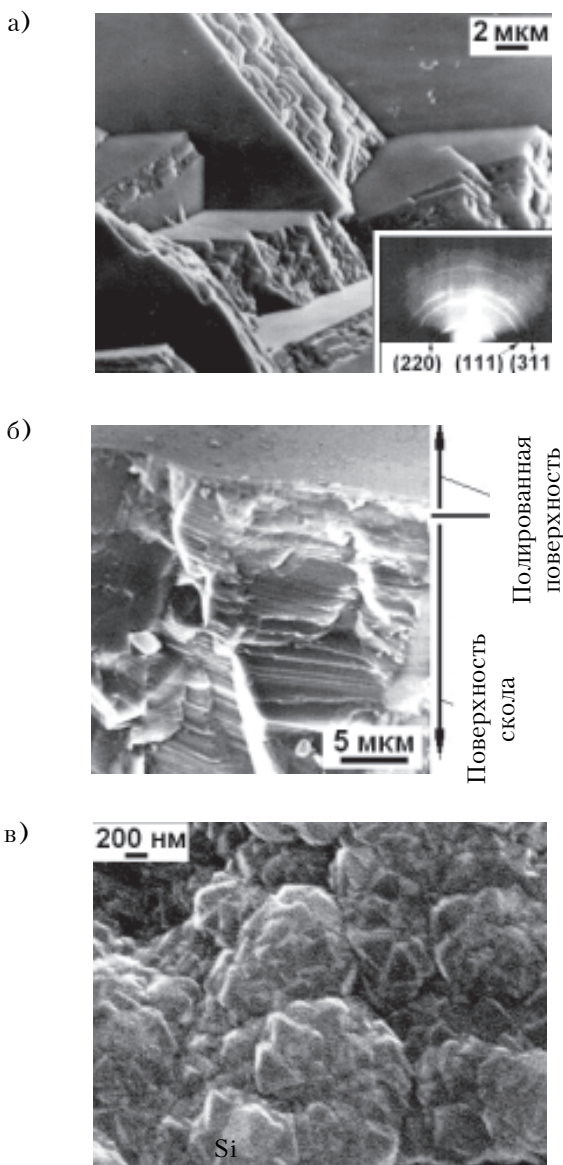


Рис. 4. Строение (РЭМ) поверхностей ППА, сформированных на подложках из Si дуговым разрядом (а, б) и СВЧ-разрядом (в) (вставка на а – электронограмма на отражение)

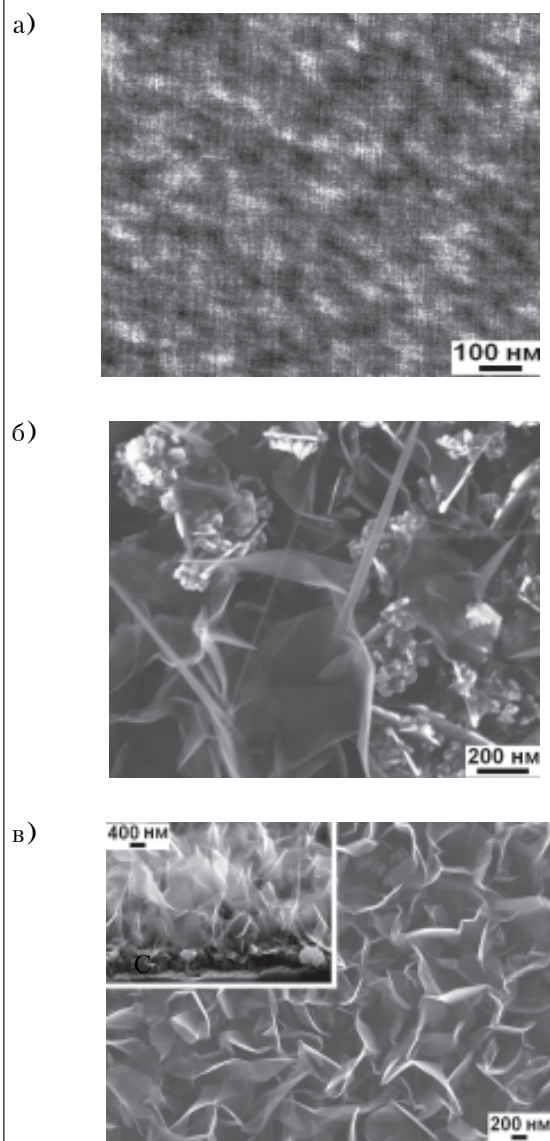


Рис. 5. Строение (а – АСМ, б, в – РЭМ) поверхностей АУП, сформированных на подложках из Si катодным распылением (а) и тлеющим разрядом без обработки (б) и с предварительной обработкой подложки в плазме  $H_2$  (в, на вставке – скол пленки)

**Автоэмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов на слоистых структурах**

Измерение эмиссионных характеристик планарных катодов проводилось при давлении  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Па в постоянном и импульсном режимах (частота  $f=50$  Гц, длительность  $\delta=20$ – $50$  мкс). Зазор  $\Delta$  между ненакаливаемым катодом и анодом – цилиндром из нержавеющей стали диаметром 4 мм или композицией «стекло/ $\text{InSnO}_x$ /люминофор» – составлял от 40 до 250 мкм. Если испытания в случае цилиндрического анода давали положительный результат при напряженности поля  $E \leq 20$  В/мкм, т. е. была обнаружена эмиссия электронов, то для выяснения однородности автоэмиссии образцы испытывали с люминофорным экраном (стекло/ $\text{InSnO}_x$ /люминофор) в качестве анода. Напряженность электрического поля в зазоре между анодом и катодом  $E=U/\Delta$  ( $U$  – разность потенциалов между электродами), а плотность тока  $J=I/S$  ( $I$  – ток,  $S$  – площадь катода). Автоэмиссионные испытания проводились на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость.

От структур Si/ППА, в которых ППА синтезировали методом дугового или СВЧ-разряда, эмиссия электронов не обнаружена ни от поверхности формирования, ни от полированной по-

верхности. Эмиссия была получена (при полях с  $E > 30$  В/мкм) только со скола ППА от границ пластин, формирующих зерна (вольт-амперная характеристика представлена на рис. 6, а, строение ППА – на рис. 4). Эмиссия электронов от ППА наблюдалась после осаждения на их полированную поверхность слоя АУП методом катодного распыления, при этом эмиссионная интенсивность больше у того образца, ППА которого содержит больше рентгеноаморфной углеродной фазы (данные по строению образцов можно получить из спектров на рис. 1). Достигнутый порог автоэмиссии был равен 2,2 В/мкм, однако уже при  $E=3,8$  В/мкм происходил отрыв АУП от поверхности ППА. Исследования показали, что эмиссионные свойства углеродных пленок значительно улучшаются с увеличением их дефектности вплоть до формирования рентгеноаморфного материала, существенным признаком которого остается  $sp^3$ -гибридизация связей валентных электронов атомов углерода. Для таких эмиттеров пороговые значения напряженности электрического поля, при которых наблюдается полевая эмиссия электронов, находятся в пределах от 2 до 20 В/мкм (рис. 7).

Эмиссия электронов от поверхности формирования структур W/WC и W/WC/ППА обнаружена у одного из образцов W/WC (рис. 6, б, кривая 1, порог 37,5 В/мкм), в то время как у образца W/WC/ППА, в котором поверхность ППА отполирована, эмиссии не обнаружено (происходили пробои при  $E=42$  В/мкм на постоянном токе и  $E=50$  В/мкм в импульсном режиме при скважности 1000). Снижение порога эмиссии электронов достигалось за счет осаждения АУП (методом катодного распыления) на поверхность образца W/WC (рис. 6, б, кривая 2, порог 22 В/мкм).

Исследование слоистых структур плавный кварц/ $\text{AlN+Al}$  и Si/ППА (ППА сформирована СВЧ-разрядом) показало, что только осаждение (катодное распыление) на их поверхность АУП толщиной 0,8 нм активирует эмиссию элек-

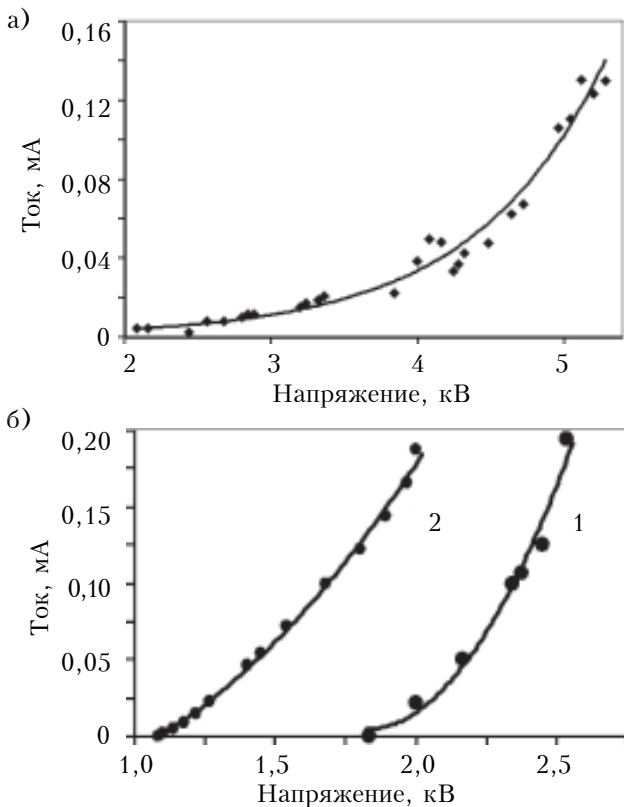


Рис. 6. ВАХ слоистых структур: а – Si/ППА (условия измерения:  $\delta=200$  мкм,  $f=50$  Гц,  $\tau=20$ – $25$  мкс); б – W/WC (1) и W/WC/АУП (2) (штыревой анод диаметром 1 мм,  $\Delta=50$  мкм,  $\tau=50$  мкс)

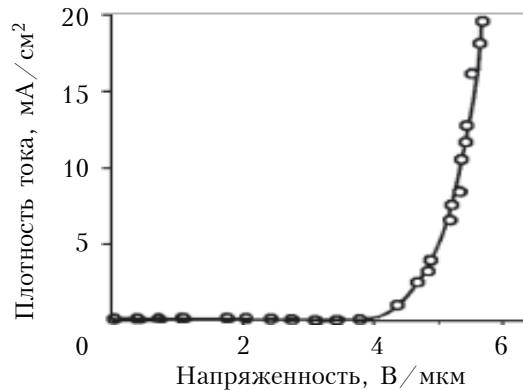


Рис. 7. ВАХ слоистой структуры Si/АУП (АУП получена методом тлеющего разряда,  $\Delta=250$  мкм,  $f=50$  Гц,  $\tau=20$ – $30$  мкс)

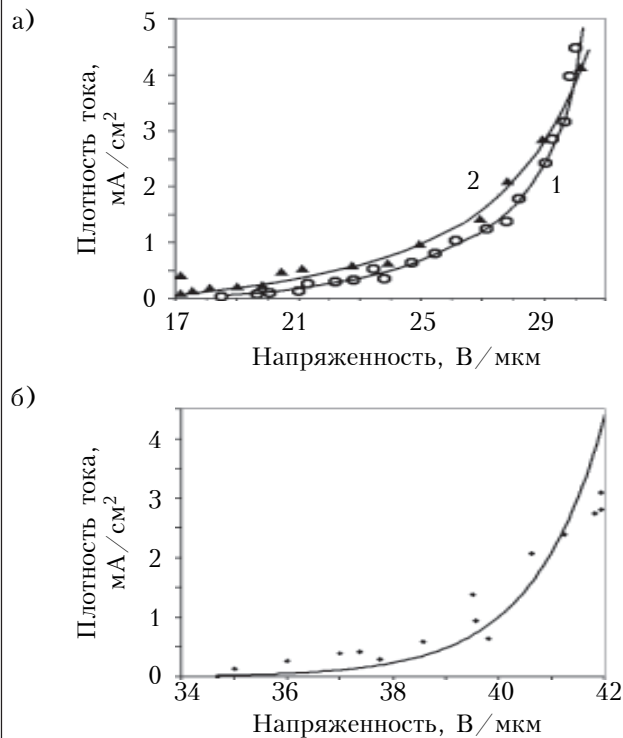


Рис. 8. ВАХ слоистых структур плавный кварц/AlN+Al/AУП (а: 1 – понижение, 2 – повышение напряжения) и Si/ППА/AУП (б) (штыревой анод диаметром 1 мм, Δ=80 мкм, τ=50 мкс)

тронов (рис. 8). Использование сильнолегированных бором ППА не приводит к возникновению эмиссии.

\*\*\*

В результате исследований состава и строения пленок, составляющих слоистые структуры, а также их автоэмиссионных характеристик было установлено, что улучшение эмиссионных характеристик слоистых структур проявляется при использовании алмазоподобных углеродных пленок, полученных катодным распылением, эмиссия с поверхности которых происходит по границам глобул. Эффект улучшения эмиссионных характеристик слоистых катодов может быть связан с некристаллографическим упорядочением различных фаз, включая АУП, сформированные катодным распылением.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Busta H. N., Chen J. M., Shen Z. et al. Characterization of electron emitters for miniature X-ray sources // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2003. – Vol. 21. – P. 344.  
 2. Дзбановский Н. Н., Минаков П. В., Пилевский А. А. и др. Сильноточная электронная пушка на основе автоэмиссионного катода и алмазной сетки // ЖТФ. – 2005. – Т. 75, № 10. – С. 111–114. [Dzbanovskii N. N., Minakov P. V., Pilevskii A. A. i dr. // ZhTF. 2005. Vol. 75, N 10. P. 111]  
 3. Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов. Часть 1, 2 // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 7, с. 21–34; № 8, с 14–25. [Samoilovich M. I., Belyanin

A. F. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. 2006. N 7, P. 21; N 8, P. 14]  
 4. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Пашенко П. В. и др. Слоистые ненакаливаемые катоды // Нано- и микросистемная техника. – 2005. – № 8. – С. 39–47. [Belyanin A. F., Samoilovich M. I., Pashchenko P. V. i dr. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. 2005. N 8. P. 39]  
 5. Белянин А. Ф., Пашенко П. В., Борисов В. В. и др. Техника формирования многослойных ненакаливаемых катодов // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. – 2002. – № 1, 2. – С. 64–67. [Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Borisov V. V. i dr. // Sistemy i sredstva svyazi, televideniya i radioveshchaniya. 2002. N 1, 2. P. 64]  
 6. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Дзбановский Н. Н. и др. Формирование наноструктурированных пленок и слоистых структур иридия и поликластерного алмаза // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 2. – С. 16–30. [Belyanin A. F., Samoilovich M. I., Dzbanovskii N. N. i dr. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. 2008. N 2. P. 16]  
 7. Collins J. L. Diamond-like carbon (DLC) – a review // Industrial diamond review. – 1998. – Vol. 58, N 578. – P. 90–92.

Дата поступления рукописи в редакцию 28.12 2012 г.

Belyanin A. F., Borisov V. V., Timofeev M. A., Lamskiy A. N. Cold cathodes based on carbonic nanostructured layered structures.

Keywords: layer structures, emission electronics.

The paper describes formation conditions for and the structure of diamond-like materials films used in the manufacture of layered cold cathodes of emission electronics devices. The authors study the structure and field emission properties of layered structures with polycluster diamond and diamond-like carbon films (DCF) formed by various methods. It has been found that the best emission properties are characteristic of DCFs obtained by cathode sputtering. Emission from the surface of such films occurs on the boundaries of the globules.

Russia, Moscow, CSRTI “Tekhnomash”, Skobel’syn Institute of Nuclear Physics of MSU.

Белянін О. Ф., Борисов В. В., Тимофєєв М. А., Ламський О. М. Нерозжарювані катоди на основі вуглецевих наноструктурованих шаруватих структур.

Ключові слова: шаруваті структури, емісійна електроніка.

Розглянуто умови формування та будову плівок алмазоподібних матеріалів, використовуваних при виготовленні шаруватих нерозжарюваних катодів пристроїв емісійної електроніки. Вивчено будову і автоемісійні властивості шаруватих структур з полікластерними плівками алмазу і з алмазоподібними вуглецевими плівками (АВП), сформованими різними методами. Встановлено, що кращі емісійні характеристики мають АВП, отримані катодним розпыленням, емісія з поверхні яких відбувається по межах глобул.

Росія, м. Москва, ЦНДТІ «Техномаш», НДІ ядерної фізики ім. Д. В. Скобельщина МДУ.